УДК 543.253

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ РТУТИ (II) ИЗ БИНАРНОГО СПЛАВА Au–Hg

Н.А. Колпакова, Л.Н. Ларина

Томский политехнический университет
E-mail: larina@tpu.ru

Изучены термодинамические закономерности процесса анодного окисления бинарных систем на основе ртути (II). Рассмотрены термодинамические характеристики пиков тока, установлена связь между составом образующегося осадка и положением максимумов пиков окисления. Рассчитано смещение потенциала пика электроокисления ртути при образовании бинарного сплава Au–Hg. На основании проведенных исследований обоснован наблюдаемый на практике потенциал анодного пика ртути (II).

Инверсионная вольтамперометрия ртути (II) на твердом электроде неоднократно привлекала внимание аналитиков. Повышенный интерес к проблеме определения ртути в объектах окружающей среды, очевидно, вызван высокой распространенностью этого элемента, наибольшей токсичностью по сравнению с другими тяжелыми металлами, способностью к миграции и биоконцентрированию [1].

Широкое распространение для определения ртути (II) получили электроды на основе углеродистых материалов [2], одним из которых является графит. Однако, электроды на основе графита не обеспечивают необходимой чувствительности при определении ртути (II), градуировочная характеристика ртути на графитовых электродах не линейна, что препятствует корректному определению концентраций ртути (II).

Показано [3], что ртуть плохо смачивает графит, и электроокисление ртути с графита происходит неполно. Предполагается, что это связано с образованием на поверхности графитового электрода малорастворимых соединений углерода со ртутью.

Замечено [4, 5], что модифицирование поверхности графитового электрода некоторыми легко амальгамирующимися элементами позволяет снизить минимально определяемую концентрацию ртути на несколько порядков. В качестве модификаторов графитовых электродов применялись свинец, медь, цинк, кадмий [6], индий и таллий [7]. Широко используются золото-графитовые электроды, полученные в режиме *in situ* [8, 9].

Золото в качестве модификатора наиболее предпочтительно благодаря электрохимической устойчивости этого элемента по отношению к ртути. Кроме того, на электродах, модифицированных золотом, наблюдаются низкие значения остаточного тока по сравнению с электродами, модифицированными другими амальгамообразующими элементами.

Процесс электрохимического выделения ртути на графите описан в литературе рядом авторов [10–12]. Изучены начальные стадии электрокристаллизации, выявлены кинетические закономерности осаждения ртути и их связь с морфологией осадка.

Описание взаимного влияния компонентов при совместном селективном или равномерном электроокислении сплава Au–Hg в литературе отсутствует.

При совместном электроосаждении двух металлов на поверхности электрода могут образовываться как твердые растворы, так и интерметаллические соединения различного состава [13]. В системе Au–Hg в силу термодинамических особенностей образуются твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов [14].

Несмотря на значительное число работ по определению ртути (II) на графитовых электродах, модифицированных золотом, природа пика электроокисления ртути из сплава Au–Hg до сих пор является предметом исследований.

С целью дальнейшего развития инверсионно-вольтамперометрического определения ртути (II) необходимо рассмотреть термодинамические характеристики пиков тока, то есть определить связь между структурой образующегося осадка и положением максимумов пиков окисления.

Целью данной работы является изучение термодинамических характеристик образования бинарных систем на основе ртути, их связи с равновесным потенциалом и потенциалом селективного окисления компонента из сплава.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на компьютеризованном вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО НПП "Техноаналит"). Вольтамперные кривые получали в режиме линейного изменения потенциала со скоростью 40 мВ/с в диапазоне от 0 до 0,8 В. При регистрации вольтамперных кривых использовалась трехэлектродная схема измерения потенциала.

В качестве индикаторных электродов использовали электроды, изготовленные по технологии "литье под давлением" электропроводящего материала в полиэтиленовый корпус [15]. Электропроводящим материалом при изготовлении электродов служил технический углерод – сажа ацетиленовая АД-100, полимерным связующим – полиэтилен. Рабочей поверхностью служил торец электрода (d = 5 мм). Обновление рабочей поверхности электрода осуществлялось срезанием тонкого слоя (0,3...0,5 мм).

При приготовлении электрода, модифицированного золотом, золото наносили на торцевую поверхность электрода электролизом при заданном токе, позволяющем стабилизировать количество

золота на электроде независимо от сопротивления электрохимической ячейки. Ток электролиза задавался равным 0,05 мкА.

Количество золота на электроде задавалось временем электролиза $t = 60$ с. Электроосаждение золота на электрод проводили из раствора $AuCl_3$ концентрацией 1 г/л при температуре 25 °С. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (в 1 М KCl), вспомогательный электрод – стеклоуглеродный. В качестве фонового электролита применяли 0,035 М H_2SO_4 с добавкой 0,002 М KCl. Во всех опытах электроосаждение ртути на электрод проводилось при потенциале предельного тока ртути ($E_э = -0,6$ В) в течение 60 с.

Все эксперименты проводили без удаления кислорода ввиду отсутствия влияния его на ток окисления ртути. Перемешивание раствора в ячейке осуществлялось путем вибрации индикаторного электрода. Все используемые реактивы были марки ос.ч. и не подвергались дополнительной очистке. Все растворы приготовлялись на бидистиллированной воде, дополнительно перегнанной с серной кислотой и перманганатом калия. Растворы Hg^{2+} (10 мг/л, 1 мг/л, 0,1 мг/л) готовили разбавлением из ГСО №7343-96 с подкислением азотной кислотой.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена градуировочная характеристика ртути (II) на графитовом электроде. Как видно из рис. 1, зависимость имеет сложный характер: можно выделить два участка с различным наклоном, что указывает на различия в формировании осадка при электроосаждении ртути на графитовый электрод.

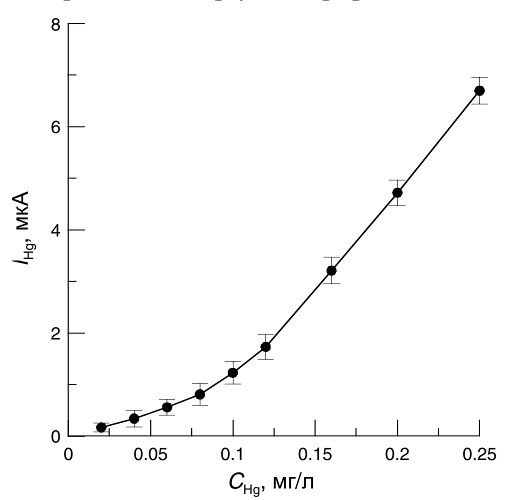


Рис. 1. *Зависимость тока анодного растворения ртути (II) от ее концентрации в растворе на графитовом электроде*

Механизм образования новой фазы на твердых электродах изучен в работах Б.Ф. Назарова [16] и Е.М. Малькова [17]. Показано, что первый участок на кривой соответствует образованию зародышей Hg и определяется как $I_{Hg}=k(C_{Hg})^{3/2}$, второй участок соответствует росту сплошной пленки осадка и определяется как $I_{Hg}=kC_{Hg}$. Таким образом, определение микроколичеств ртути методом стандартных добавок на графитовых электродах в области первого участка невозможно без внесения существенной погрешности.

Модифицирование поверхности графитовых электродов золотом позволяет стабилизировать процесс электрохимического выделения ртути на электроде и снизить минимально определяемую концентрацию ртути на несколько порядков. Градуировочная характеристика ртути на графитовых электродах, модифицированных золотом, линейна в диапазоне: 0,02...5,0 мкг/л [18].

На рис. 2 приведена серия аналитических сигналов ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, в интервале концентраций от 0,2 до 2,0 мкг/л. Следует отметить, что потенциал пика ртути смещается в область меньших потенциалов при увеличении содержания ртути в сплаве с золотом.

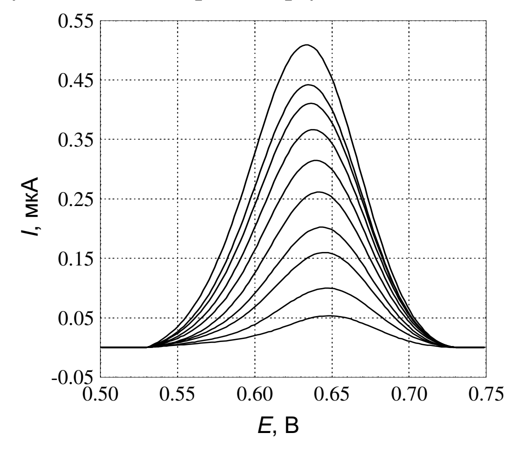


Рис. 2. *Серия аналитических сигналов ртути (II) на углеродном электроде, модифицированном золотом для концентраций ртути C_{Hg} = 0,2...2,0 мкг/л*

Отличием аналитических сигналов ртути на графите от сигналов, полученных на углеродном электроде, модифицированном золотом, является постоянство потенциала пика ($E_п$ = 0,25±0,01 В) при любом количестве осаждаемой ртути (рис. 3).

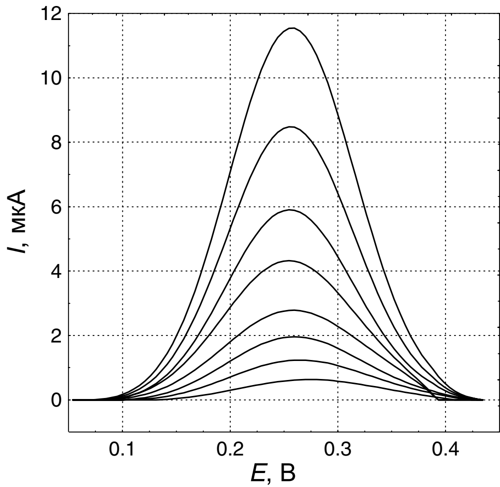


Рис. 3. *Серия аналитических сигналов ртути (II) на графитовом электроде в интервале концентраций C_{Hg}= =0,02...0,2 мг/л*

Экспериментальное смещение потенциала максимума пика для данной серии на углеродном электроде, модифицированном золотом, составляет 0,30...0,40 В в область положительных потенциалов относительно пиков тока, полученных на графитовом электроде (рис. 4).

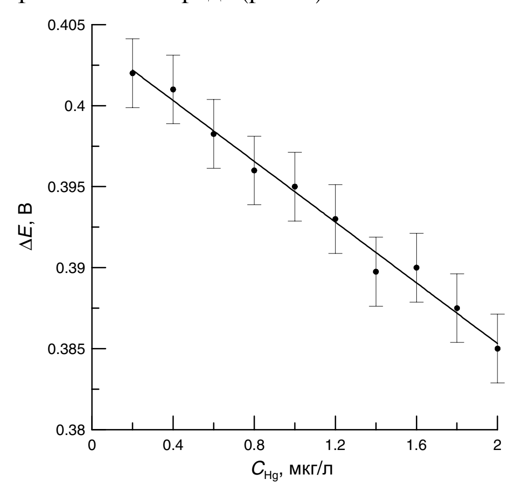


Рис. 4. *Смещение потенциала максимума анодного пика ртути (II) на углеродном электроде, модифицированном золотом, при изменении концентрации ртути в растворе*

Смещение потенциала пика окисления ртути при образовании бинарного сплава можно объяснить отличием ее состояния в фазе твердого раствора от состояния в собственной фазе.

Для обратимого процесса равновесный потенциал E_p реакции электроокисления ртути (II) из бинарного сплава определяется соотношением:

$$E_p = E^{\circ}_{HgCl^{2-}/Hg} + \frac{RT}{zF}\lg\frac{a_{Hg^{2+}}}{a_{Hg(Au)}}, \quad (1)$$

где $E^{\circ}_{HgCl^{2-}/Hg}$ – стандартный потенциал электродной реакции, $a_{Hg^{2+}}$ – активность ртути в растворе, $a_{Hg(Au)}$ – активность ртути в сплаве с золотом, z – число электронов, участвующих в электродной реакции, R – универсальная молярная газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, T – температура, K.

При окислении ртути на графитовом электроде:

$$E_p = E^{\circ}_{HgCl^{2-}/Hg} + \frac{RT}{zF}\lg a_{Hg^{2+}}. \quad (2)$$

Из соотношения (1) следует, что равновесный потенциал реакции электроокисления ртути с электрода, модифицированного золотом в отличие от потенциала на графитовом электроде зависит от $a_{Hg(Au)}$. Следовательно, смещение потенциала пика ртути при ее электроокислении из бинарного сплава определяется активностью ртути в сплаве с золотом.

Величина смещения потенциала пика ΔE электроокисления ртути из сплава может быть определена из соотношения:

$$\Delta\bar{G}_{см} = -N_i zF\Delta E, \quad (3)$$

где $\Delta\bar{G}_{см}$ – изменение парциальной молярной свободной энергии Гиббса при смешении компонентов в сплаве, N_i – мольная доля ртути в сплаве с золотом.

Поскольку образование сплава типа твердого раствора сопряжено с изменением свободной энергии компонентов из-за выигрыша теплоты смешения [13], то равновесный потенциал электроокисления ртути и потенциал пика будут смещаться в положительную сторону на $\frac{\Delta\bar{G}_{см}}{N_i zF}$.

Величина $\Delta\bar{G}_{см}$ может быть вычислена по уравнению:

$$\Delta\bar{G}_{см} = \Delta\bar{H}_{см} - T\Delta\bar{S}_{см}, \quad (4)$$

где $\Delta\bar{H}_{см}$ – теплота смешения, $\Delta\bar{S}_{см}$ – изменение энтропии при смешении.

По литературным данным [14] фазовая диаграмма Au–Hg представляет собой твердый раствор с неограниченной растворимостью компонентов. Так как мы рассматриваем предельно разбавленные растворы, то произведение $T\Delta\bar{S}_{см}$ в этом уравнении намного меньше $\Delta\bar{H}_{см}$.

Изменение энтропии при смешении оценивалось по уравнению:

$$\Delta S = -R[N_i\ln N_i + (1-N_i)\ln(1-N_i)]. \quad (5)$$

Произведение $T\Delta\bar{S}_{см}$ для заданных мольных долей при T = 298 K составляет примерно $(3{,}8\pm0{,}3)\cdot10^{-3}$ кДж/моль, поэтому изменением энтропии при смешении можно пренебречь, и можно приближенно считать, что изменение парциальной молярной свободной энергии равно теплоте смешения при образовании твердого раствора.

Как известно, твердые растворы представляют собой структуры, в которых частицы (атомы или ионы) одного металла перешли в кристаллическую решетку другого металла, что равносильно образованию ковалентной связи между металлами. Энергия этой связи может быть рассчитана с помощью корреляционного уравнения Полинга [19]:

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) + 100(X_A - X_B)^2 - 6{,}5(X_A - X_B)^4, \quad (6)$$

где E_{A-A} и E_{B-B} – энергии разрыва связей металл-металл, X_A и X_B – электроотрицательности компонентов.

Энергии ковалентных связей были взяты из справочника [20], величины электроотрицательностей элементов из [19].

Считая, что теплота смешения при образовании бинарного сплава равна энергии образования связи между компонентами, можно рассчитать смещение потенциала пика по ур. 3.

Для оценки потенциала пика электроокисления ртути из сплава с золотом использовалась следующая методика. Для заданных значений мольной доли ртути в сплаве вычислялось смещение потенциала пика по ур. 3 для двухэлектронного процесса электроокисления ртути. По полученным данным была построена зависимость ΔE от N_{Hg} (рис. 5).

Проведенные расчеты показывают, что равновесный потенциал системы $Hg–Au/Hg^{2+}$ при увели-

чении концентрации ртути в сплаве смещается в область катодных потенциалов. Как видно из рис. 2, потенциал анодного пика ртути тоже симбатно смещается в катодную область. Этот факт позволяет оценить потенциал пика электроокисления ртути из сплава с золотом $E_{п(N_i)}$ при данной концентрации ртути в растворе:

$$E_{п(N_i)} = E_{п(Hg/ГЭ)} + \Delta E_{см(N_i)}, \quad (7)$$

где $E_{п(Hg/ГЭ)}$ – потенциал пика ртути на графитовом электроде, $\Delta E_{см(N_i)}$ – рассчитанное смещение потенциала пика ртути для различных значений мольной доли ртути в сплаве с золотом.

Результаты расчета приведены в таблице.

Таблица. *Результаты расчета потенциала анодного пика ртути и смещения потенциала пика при образовании бинарного сплава Au–Hg*

C_{Hg}, мкг/л	$N_{Hg}\cdot10^4$	$\Delta E_{р\ см}$, В	$E_{п\ расч}$, В	$E_{п\ эксп}$, В
0,2	1,45	0,388	0,638 ± 0,01	0,650 ± 0,02
0,4	1,47	0,383	0,633 ± 0,01	0,642 ± 0,02
0,8	1,56	0,365	0,615 ± 0,01	0,630 ± 0,02
1,2	1,58	0,356	0,607 ± 0,01	0,617 ± 0,01
1,6	1,63	0,345	0,596 ± 0,01	0,606 ± 0,01
2,0	1,67	0,337	0,587 ± 0,01	0,595 ± 0,01

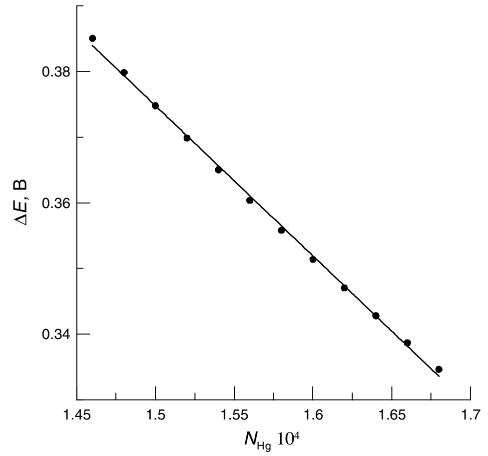


Рис. 5. *Зависимость рассчитанного смещения потенциала пика ртути (II) от ее мольной доли в бинарном сплаве с золотом*

На рис. 6 показано рассчитанное значение потенциала анодного пика ртути как функция смещения равновесного потенциала системы $Hg(Au)/Hg^{2+}$ при изменении мольной доли ртути в сплаве.

Результаты расчетов показали, что изменение потенциала анодного пика ртути при образовании бинарного сплава является мерой взаимного влияния компонентов при образовании связи Hg–Au. Во-вторых, селективное окисление электроотрицательного компонента из бинарного сплава может происходить при потенциалах, значительно отличающихся от потенциала окисления фазы чистого электроотрицательного металла.

На рис. 7 представлена зависимость мольной доли ртути в сплаве от ее содержания в растворе в диапазоне концентраций 0,2...2 мкг/л.

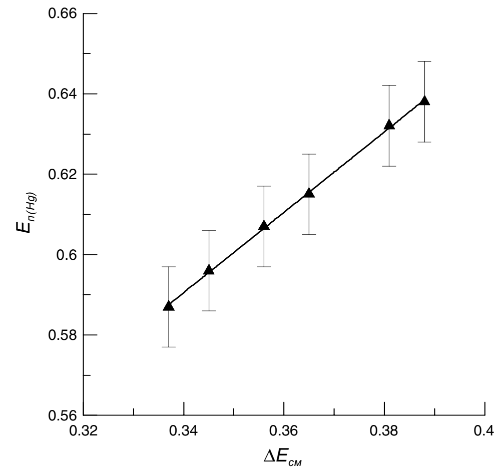


Рис. 6. *Зависимость рассчитанного значения потенциала пика ртути от смещения равновесного потенциала системы $Hg(Au)/Hg^{2+}$ при изменении мольной доли ртути в сплаве с золотом*

Поскольку содержание ртути в сплаве линейно зависит от ее концентрации в растворе, то возможно определение ртути (II) методом стандартных добавок на углеродном электроде, модифицированном золотом.

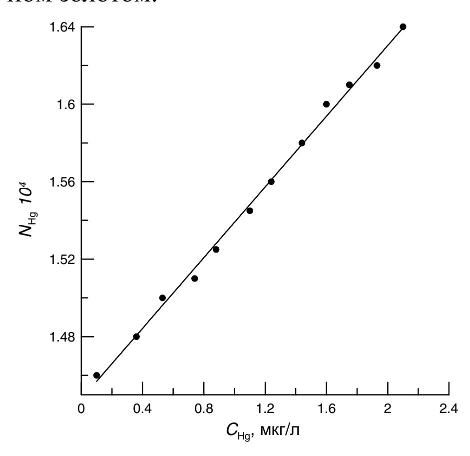


Рис. 7. *Зависимость мольной доли ртути (II) в сплаве с золотом от ее содержания в растворе для концентраций ртути C_{Hg} = 0,1...2 мкг/л*

Выводы

Рассмотрены термодинамические характеристики пиков тока, установлена связь между составом образующегося осадка и положением максимумов пиков окисления. Рассчитано смещение потенциала пика электроокисления ртути (II) при образовании бинарного сплава Au–Hg. Установлено, что изменение потенциала анодного пика ртути (II) при образовании бинарного сплава определяется как энергией химической связи компонентов в сплаве, так и составом сплава. На основании проведенных расчетов обоснован наблюдаемый на практике потенциал анодного пика ртути (II).

Работа поддержана индивидуальным грантом ТПУ 2004 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппов Л.М. Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 228 с.
2. Meyer S., Scholz F., Trittler R. Determination of inorganic ionic mercury down to $5 \cdot 10^{-14}$ mol·l^{-1} by differential-pulse anodic stripping voltammetry // Fres. J. Anal. Chem. – 1996. – V. 356. – № 2. – P. 247–252.
3. Захарчук Н.Ф., Илларионова И.С., Юделевич И.Г. Некоторые закономерности формирования и разрушения слоя с аномальными электрохимическими свойствами в системе C-Hg-Hg(II), HCl // Электрохимия. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 331–338.
4. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
6. Витер И.П., Каменев А.И. Определение компонентов системы Cd-Hg-Te методами инверсионной вольтамперометрии и хронопотенциометрии // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53. – № 11. – С. 1199–1204.
7. Надежина Л.С., Грихилес М.С., Демин В.А., Солодухина Е.В. Инверсионное вольтамперометрическое определение следов ртути в хлоридных растворах // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49. – № 9. – С. 974–980.
8. Захарова Э.А., Пичугина В.М., Толмачева Т.П. Определение ртути в водах и алкогольных напитках методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – № 9. – С. 1000–1005.
9. Zen J-M., Chung M.J. Square-wave voltammetric stripping analysis of mercury (II) at a poly(4-vinylpyridine)/Gold film electrode // Anal. Chem. – 1995. – V. 67. – № 19. – P. 3571–3577.
10. Salinas D.R., Cobo E.O., Garcia S.G., Bessone J.B. Early stages of mercury electrodeposition on HOPG // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 470. – № 2. – P. 120–125.
11. Sahlin E., Jagner D., Ratana-Ohpas R. Mercury nucleation on glassy carbon electrodes // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 346. – № 2. – P. 157–164.
12. Serruya A., Mostany J., Scharifker B.R. The kinetics of mercury nucleation from Hg_2^{2+} and Hg^{2+} solutions on vitreous carbon electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 464. – № 1. – P. 39–47.
13. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
14. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Физматгиз, 1979. – 576 с.
15. Свидетельство на полезную модель № 12862 / Б.Ф. Назаров, В.И. Чернов, Ю.А. Иванов. – Б. И. № 4. – 2000.
16. Назаров Б.Ф., Виштакалюк Л.Д. Изучение механизма образования новой жидкой фазы на твердых электродах // Известия Томского политехнического института. – 1976. – Т. 302. – С. 18–19.
17. Мальков Е.М. Исследование по теории ртутно-графитного электрода в методе амальгамной полярографии с накоплением и его применение к анализу природных вод: Автореферат. – Дис. ... канд. хим. наук. – Томск: Изд-во ТГУ, 1970. – 24 с.
18. Хустенко Л. А., Ларина Л.Н., Назаров Б. Ф. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58. – № 3. – С. 297–302.
19. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
20. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

УДК 662.933.1:004.42